

#3

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-073918

(43)Date of publication of application : 18.03.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 07-227783

(71)Applicant : FUJI ELELCTROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 05.09.1995

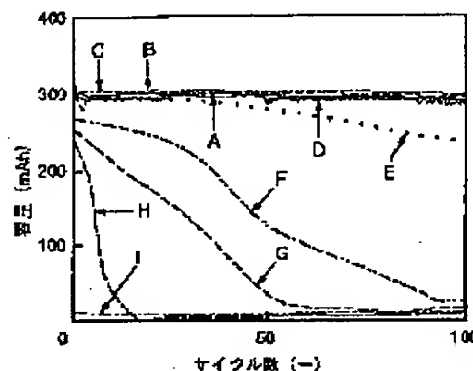
(72)Inventor : OGAWA TERUMI
KANAZAWA YUKO
MIWA TOSHIYUKI
NARITA NOZOMI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE FOR BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the high temperature storage characteristics of a battery by using an electrolyte containing the specified amount of diphenyl picrylhydrazyl serving as a polymerization inhibitor based on the weight of the nonaqueous electrolyte.

SOLUTION: A nonaqueous electrolyte for a battery has a base electrolyte prepared by dissolving 1M of LiPF₆ as a lithium salt in a nonaqueous solvent of a mixture of ethylene carbonate and propylene carbonate of 1:2, and diphenyl picrylhydrazyl serving as a polymerization inhibitor is added to the base electrolyte. In order to decide the optimum adding amount, zero and various weight percent of diphenyl picrylhydrazyl is added to the base electrolyte to prepare the electrolyte, and charge/discharge test of the batteries using these electrolytes was conducted. From the test results, the adding amount of diphenyl picrylhydrazyl is set to 1wt.% or less. The battery using this electrolyte shows no increase in internal resistance and no deterioration in charge/discharge characteristics even after high temperature storage.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-73918

(43)公開日 平成9年(1997)3月18日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 10/40

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-227783

(22)出願日 平成7年(1995)9月5日

(71)出願人 000237721

富士電気化学株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 小川 輝美

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72)発明者 金澤 祐子

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72)発明者 美和 俊之

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 一色 健輔 (外2名)

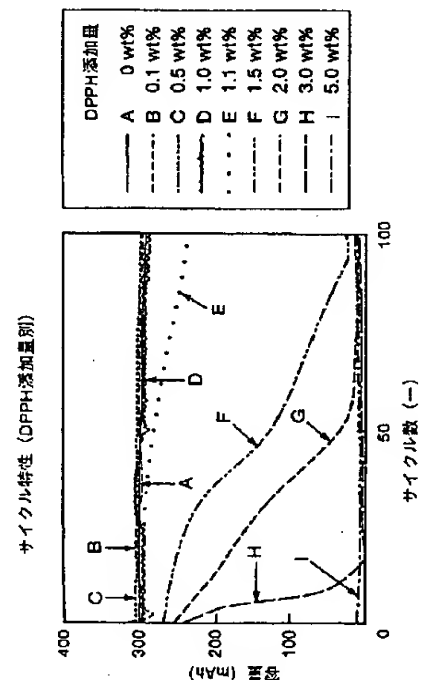
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池用非水電解液

(57)【要約】

【課題】 従来の非水電解液にあっては、80℃程度の高温環境で保存すると、常温での保存に比べて内部抵抗が著しく増大し、かつ容量が低下し、大幅に充放電サイクル特性が劣化する。

【解決手段】 エチレンカーボネート(EC)とプロピレンカーボネート(PC)とジエチルカーボネート(DEC)とを1:1:2の比率で混合した非水溶媒にリチウム塩として1MのLiPF₆を溶解したものを基本電解液とし、この基本電解液に対してジフェニルピクリルヒドラジル(DPPH)を1重量%以下で添加した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合禁止剤としてのジフェニルピクリルヒドラジルを非水電解液に対し1重量%以下で含有した電池用非水電解液。

【請求項2】 前記非水電解液の溶媒としてエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートを含み、溶質としてリチウム塩の LiPF_6 を溶解してなる請求項1記載の電池用非水電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本願発明はリチウム二次電池等に用いられる電池用非水電解液に関する。

【0002】

【従来の技術】例えばリチウム二次電池では、リチウム金属複合酸化物を正極活物質とし、炭素材料または金属リチウムなどを負極活物質とし、非水系の溶媒にリチウム塩を適宜に溶解した電解液を使用している。非水溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジエチルカーボネート(DEC)等を1種または2種以上を適宜に混合したものを使用している。溶質としては、 LiPF_6 などのリチウム塩を使用している。電池の形態としてはコイン型や円筒形などが一般的である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】前述したリチウム二次電池にあっては、80℃程度の高温環境で保存すると、常温での保存に比べて内部抵抗が著しく増大し、かつ容量が低下し、大幅に充放電サイクル特性が劣化するという問題があった。

【0004】これは、高温保存時の熱によって非水溶媒の分子が分解や重合をして電解液が劣化するためであり、このことは次のような機構によるものと考えられる。即ち、熱によって非水溶媒の分子が分解し、この熱分解によってラジカル、即ち遊離基が発生する。発生した遊離基によって遊離基重合が連鎖的に生じて分解した分子が次々に重合して重合物が発生する。この重合物が電池の電極反応やイオンの移動を妨げる結果、内部抵抗の増大や容量劣化をもたらす。

【0005】本願発明は前述した従来の問題点に鑑みなされたもので、その目的は、電池に用いて高温保存しても、内部抵抗や充放電サイクルの特性が劣化しない、高温保存特性に優れた電池用非水電解液を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本願発明の電池用非水電解液は、重合禁止剤としてのジフェニルピクリルヒドラジルを非水電解液に対し1重量%以下で含有する。

【0007】好ましくは、前記非水電解液の溶媒としてエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートを含み、溶質としてリチウム塩の Li

PF_6 を溶解してなる。

【0008】本願発明の前記構成にあっては、非水電解液に対して重合禁止剤としてのジフェニルピクリルヒドラジルを1重量%以下で含有することで、この電解液を電池に用いて高温保存しても内部抵抗や充放電サイクルの特性が劣化することを防止できる。

【0009】前記特性の劣化防止の機構としては次の通りと考えられる。即ち、ジフェニルピクリルヒドラジルは、安定な遊離基を有しており、他から遊離基を吸収して安定する性質を有している。このため遊離基による非水溶媒の重合は起きず、電解液が劣化しない。

【0010】

【発明の実施の形態】本願実施の形態の電池用非水電解液は、エチレンカーボネート(EC)とプロピレンカーボネート(PC)とジエチルカーボネート(DEC)とを1:1:2の比率で混合した非水溶媒にリチウム塩として1Mの LiPF_6 を溶解したものを基本電解液とし、この基本電解液に対して本願発明の特徴成分である重合禁止剤として図1の構造式に示すようなジフェニルピクリルヒドラジル(DPPH)を添加したものである。

【0011】先ず、前記のジフェニルピクリルヒドラジルの最適な添加量を調べるため、前記の基本電解液に対してジフェニルピクリルヒドラジルを無添加あるいは0.1乃至5.0重量%の範囲の様々な量で添加した電解液A乃至Iで表す9種類の電解液を用意した。そして、これら電解液A乃至Iを後述するスパイラル電極構造の単3型リチウム二次電池に使用し、各電池について常温で充放電試験を行った。この充放電試験の条件は、電流密度を $1\text{mA}/\text{cm}^2$ とし、かつ終端電圧を3.0乃至4.2Vとして充放電サイクルを100サイクルとした。その結果、図2に示すように、ジフェニルピクリルヒドラジルの添加量が1.0重量%までの電池(電解液B乃至Dを使用したもの)については、無添加の電池(電解液Aを使用したもの)とはほぼ同じ良好なサイクル特性を示し、添加量が1.1重量%の電池(電解液Eを使用したもの)については、サイクル数が50近傍から容量が低下し始めており、さらに添加量を増やした電池(電解液F乃至Iを使用したもの)は特性が悪くなく実用に則さない。したがって、電解液に対するジフェニルピクリルヒドラジルの添加量は1重量%以下が最適である。

【0012】また、前記の各電池のうち、電解液A(比較例)、B(本願発明1)及びD(本願発明2)をそれぞれ使用した電池について、80℃で高温保存中の内部抵抗の変化を調べたところ、図3に示すような結果が得られた。同図に示すように、比較例では、保存期間が経過するに連れて内部抵抗が著しく上昇し、3カ月後には1500ミリオームにまで達している。これに対して本願発明1、2にあっては、3カ月を経過しても内部抵抗

の上昇はあまりなく200乃至300ミリオームの小さな値に留まっており、高温保存特性が極めて優れていることが判った。

【0013】さらに、前記の比較例および本願発明1、2について、80℃で1ヶ月間高温保存した後の20℃におけるサイクル特性を前述した充放電試験と同じ条件で調べたところ、図4に示すような結果が得られた。同図に示すように、比較例は1サイクルも充放電できなかったのに対して本願発明1、2にあつては良好なサイクル特性を示した。

【0014】ここで 前述の内部抵抗の変化およびサイクル特性を調べるのに用いた、スパイラル電極構造の単3型リチウム二次電池の構造について簡単に説明する。図5に示すように、シート状正極1とシート状負極2とが間にシート状セパレータ3を介在されてスパイラル状に巻かれ、前述の電解液とともに金属ケース4に装填され、金属蓋部材5と封口ガスケット6によって密封されている。正極1は金属蓋部材5に内部接続され、負極2はケース4に内部接続される。正極1は、活物質の LiCoO_2 と導電材のカーボン粉末と結着剤のPTFEの水性ディスパーションを混合し、水でペースト状に混練してアルミニウム箔の両面に薄く塗布し、乾燥、圧延してシート状に形成したものである。負極2は、活物質のカーボン材料を金属箔に薄く塗布して乾燥、圧延してシ

ート状に形成したものである。

【0015】

【発明の効果】本願発明では、非水電解液に対して重合禁止剤としてのジフェニルピクリルヒドラジルの1重量%以下で含有することで、この電解液を電池に用いて高温保存しても、内部抵抗や充放電サイクルの特性が劣化せず、高温保存特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明のジフェニルピクリルヒドラジルの構造式を示す図である。

【図2】本願発明のジフェニルピクリルヒドラジルの添加量に対する充放電のサイクル特性を示すグラフである。

【図3】本願発明および比較例の高温保存中の内部抵抗変化を示すグラフである。

【図4】本願発明および比較例の高温保存後の充放電のサイクル特性を示すグラフである。

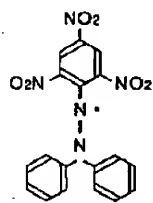
【図5】リチウム二次電池の代表的な構造を示す縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 シート状正極
- 2 シート状負極
- 3 シート状セパレータ

【図1】

DPPH構造式



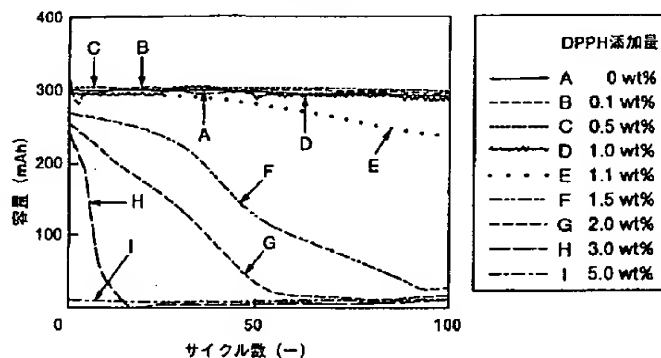
1,1-diphenyl 2-picryl hydrazyl

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_6 = 394$

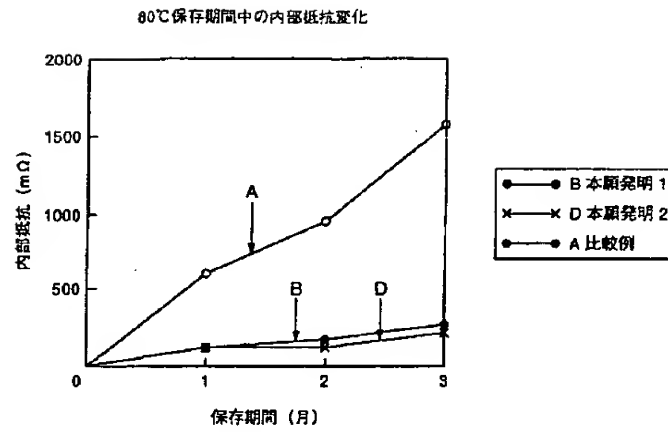
常温で黒色の固体

【図2】

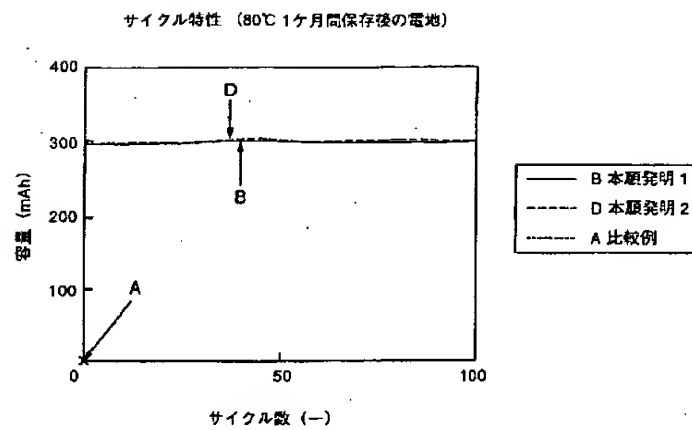
サイクル特性 (DPPH添加量別)



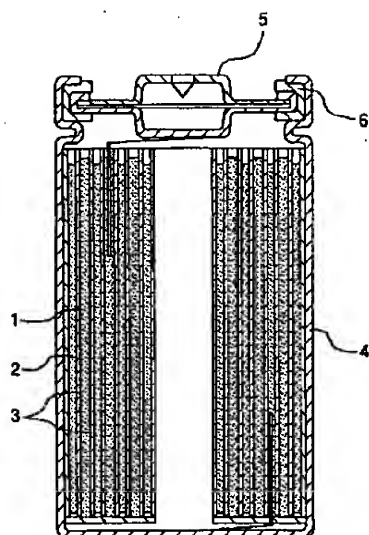
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 成田 望
東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内